УДК 665.65

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СПЕКАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ КЕРАМИКИ В ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ И СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ПОЛЯХ

Ю.М. Анненков, А.С. Ивашутенко

Томский политехнический университет
E-mail: Annenkov_tpu@mail.ru

На основании термодиффузионного механизма радиационного спекания, предложенного одним из авторов, разработана физическая модель ВЧ и СВЧ-спекания и модифицирования керамики. Теоретически показано, что мощные электромагнитные поля являются эффективным средством активированного спекания керамики, обеспечивающим значительное снижение температуры спекания и улучшение свойств керамических структур.

Введение

Прежде всего, дадим определения основных понятий о структуре керамики, которыми авторы будут пользоваться в настоящей статье. Как известно, керамика состоит из трех фаз [1]: кристаллической, которую разные авторы называют кристаллитами или зернами [2]; аморфной, локализованной в пространстве между зернами (кристаллитами), называемой межзеренной областью (МЗО), и газовой, заполняющей поры различного размера. Под гомогенизацией структуры керамики понимается растворение аморфной и газовой фаз в кристаллической.

Разработка технологии наноматериалов и их исследование является актуальным научно-техническим направлением, поскольку позволяет получить материалы с уникальными свойствами.

Для создания керамики с нанокристаллическими зернами необходимо выполнить два основных условия:

- при компактировании изделий использовать нанопорошки,
- при спекании максимально снизить скорость рекристаллизационного процесса.

Для выполнения второго условия следует уменьшить температуру и время спекания. Наиболее просто это требование выполняется при спекании керамики в мощных высокочастотных (ВЧ) или сверхвысокочастотных (СВЧ) полях [3–6].

Так, например, ВЧ-спекание керамики проводилось с помощью ВЧ-генераторов мощностью 20...30 кВт на частоте 40,68 МГц [3, 4]. При спекании оксидной керамики в СВЧ-поле использовались магнетронные печи мощностью 5...10 кВт на частоте 2,45 ГГц, что позволяло вести технологический процесс при температурах до 1900 °С [5, 6]. Отметим, что ВЧ и СВЧ-спекание развивается по идентичным законам и приводит к близким результатам.

Выполненные различными авторами исследования свидетельствуют о преимуществах новых ВЧ, СВЧ-технологий спекания, что проявляется в снижении температуры спекания на 200...300 °С [5]; получении мелкокристаллической структуры при одновременном улучшении эксплуатационных свойств [6].

Представленные данные позволяют заключить, что спекание керамики в мощных ВЧ, СВЧ-полях является весьма технологичным и эффективным методом получения керамики с улучшенными свойствами. К сожалению, механизм этого явления до настоящего времени не разработан. На основании изложенного формулируется цель настоящей работы в следующем виде.

Используя поверхностно-рекомбинационный механизм радиационного стимулирования твердофазных реакций, предложенный одним из авторов статьи [7], показать перспективность термодиффузионной концепции в описании процессов ВЧ и СВЧ-спекания и модифицирования оксидной керамики.

Термодиффузионный механизм ускорения массопереноса в керамике и порошковых компактах при воздействии мощных ВЧ и СВЧ-полей

Модель ускоренного массопереноса в керамических структурах и порошковых компактах при воздействии на них электромагнитных полей заключается в следующем:

1. Нагрев диэлектрика, помещенного в переменное электрическое поле, характеризуется удельной мощностью диэлектрических потерь [8]:

$$W = E^2 \omega \varepsilon \varepsilon_0 \mathrm{tg}\delta. \qquad (1)$$

Используя (1), получаем выражение для температуры диэлектрического нагрева материала в электромагнитном поле [9]:

$$T = \frac{\omega E^2 \varepsilon_0 \varepsilon \, \mathrm{tg}\delta}{K_{\text{ТО}} S} \left(1 - e^{-\frac{K_{\text{ТО}} S t}{c_v}} \right), \qquad (2)$$

где ω – круговая частота поля (рад/с), E – напряженность электрического поля (В/м), ε_0=8,85·10^{-12} Ф/м – диэлектрическая постоянная, ε – относительная диэлектрическая проницаемость, tgδ – тангенс угла диэлектрических потерь, $K_{\text{ТО}}$ – коэффициент теплоотдачи образца (Вт/м^2·К), S – поверхность образца (м^2), c_v – теплоемкость образца (Дж/кг·К), t – время нагрева.

2. Области вещества, находящиеся вблизи внутренних поверхностей гетерогенных структур, обладая повышенной дефектностью [10], имеют более

высокие диэлектрические потери(ε_M,tgδ_M), чем объем (ε_0,tgδ_0). По этой причине межфазные области перегреваются сильнее остального объема, что приводит к возникновению градиента температуры $\nabla T=T_M-T_З$, где T_M – температура межфазной (межзеренной) области, $T_З$ – температура кристаллического зерна. При определенных условиях температурные градиенты могут вызывать движение атомов в дополнении к концентрационной диффузии. Этот процесс носит название термодиффузии [11].

3. Выражение для потока мигрирующих частиц i-типа в твердом теле имеет вид [11]:

$$J_i = -D_i\left(\nabla n_i + \frac{n_i F}{kT}\right), \quad (3)$$

где D_i, n_i – парциальный коэффициент диффузии и концентрация диффундирующих частиц, F – движущая сила диффузии, определяемая действием механических, тепловых или электрических напряжений.

Первый член ур. (3) характеризует классическую диффузию, обусловленную градиентом концентрации атомов (∇n_i), второй – описывает диффузию, обусловленную физическими полями. Мы считаем, что максимальный вклад в высокотемпературный массопереренос вносят термические градиенты в локальных областях материала. Тогда из общей теории термодиффузии [11] следует выражение для термодиффузионной составляющей потока вещества:

$$J_T = -\frac{D_i n_i Q \nabla T}{kT^2}, \quad (4)$$

где n_iQ/kT есть термодиффузионное соотношение, а Q – теплота переноса.

Таким образом, теоретическое обоснование термодиффузионного механизма приводит к выводу, что в гетерогенных структурах при импульсном ВЧ, СВЧ-облучении на границах раздела фаз возникают локальные градиенты температуры (∇T), которые обуславливают появление термодиффузионных потоков (J_T), способных значительно ускорить твердофазные реакции. В этом состоит сущность термодиффузионного механизма высокотемпературного активированного массопереноса под действием электромагнитных полей. Ниже будут представлены обоснования данного механизма и следствия, из него вытекающие.

Локальные температурные градиенты в керамике при воздействии ВЧ, СВЧ-полей

Как было показано в предыдущем разделе, в керамике и порошковых компактах энергия диэлектрических потерь преимущественно выделяется в области межзеренных и межфазных границ и вызывает их интенсивный разогрев. Проведем расчет тепловых градиентов в пограничных зонах, разделяющих кристаллические зерна (кристаллиты) и дефектные межзеренные области в керамических структурах.

Модель рассматриваемого процесса представляется в следующем виде.

1. Кристаллическое зерно моделируется шаром радиусом $R_З$, окруженным межзеренным веществом толщиной δ.
2. Энергия диэлектрических потерь выделяется в шаровом теле радиусом ($R_З+\delta$), преимущественно в слое δ за счет высокой дефектности.

Данная модель лучше всего соответствует теплофизической задаче нагревания шара, когда температура его поверхности есть линейная функция времени $T_n(t)=T_0+bt$, где b – скорость нагрева поверхности шара [12].

В этом случае дифференциальное уравнение теплопроводности имеет вид [12]:

$$\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = a\left[\frac{\partial^2 T(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2\partial T(r,t)}{r\partial r}\right], \quad (5)$$

где $T(r,t)$, r, t, – текущие значения температуры, радиуса шара и времени, a – коэффициент температуропроводности. Краевые условия задачи формулируются следующим образом: $T(r,0)=T_0$=const; $\frac{\partial T(0,t)}{\partial r}=0$; $T(0,t)\neq\infty$; $T_n(R,t)=T_0+bt$.

На основании работы [12] получено решение ур. (5):

$$T = bt - \frac{bR_З^2}{6a\left(1-\frac{r^2}{R_З^2}\right)}. \quad (6)$$

В соответствии с моделью, скорость нагревания поверхности шарового тела (b) равняется скорости нагревания межзеренной (МЗ) области и задается мощностью диэлектрических потерь ($W_{МО}$) в этой области:

$$b = \frac{2W_{МО}R_З t}{3c_v\delta}, \quad (7)$$

где c_v=750 Дж/кг·К – удельная теплоемкость корундовой керамики, член $2R_З/3\delta$ в (7) учитывает преимущественное выделение энергии диэлектрических потерь в МЗ-области; выражение для b получено из определения теплоемкости материала.

Дифференцированием выражения (6) по r получена аналитическая формула для определения температурных градиентов в модельном зерне при ВЧ и СВЧ-облучении:

$$\nabla T = \frac{2W_{МО}R_З r}{9ac_v\delta}. \quad (8)$$

При изменении текущей сферической координаты r градиенты температуры в шаре увеличиваются от 0 до максимальных значений при $r=R_З$.

Из (8) получаем:

$$\Delta T_{max} = \frac{2W_{МО}R_З^2}{9ac_v\delta}, \quad (9)$$

где $W_{\text{МО}} = \dfrac{E^2 \varepsilon_{\text{МО}} \varepsilon_0 \operatorname{tg} \delta_{\text{МО}} \omega}{\rho}$ – удельная мощность диэлектрических потерь в МЗ-области на единицу массы модельного образца (Вт/кг), ρ – плотность образца (кг/м^3).

Нагрев неоднородного образца осуществляется за счет преимущественного нагревания межзеренных (приповерхностных) областей на границах фаз, в соответствии с ур. (9). Возникают температурные градиенты, достигающие значений 5...10·10^6 град/м, что получено при следующих параметрах ур. (9): $W_{\text{МО}}$=40 кВт/кг, R_3=20 мкм, c_v=750 Дж/кг·K, a=2·10^{-9} м^2/с, δ=0,5 мкм.

Мы рассматриваем теплоперенос в микрообластях вблизи межзеренных границ. В этом случае вряд ли правомерно пользоваться значениями температуропроводности, полученными на макрообразцах. Это положение аргументируется чрезвычайно высокой дефектностью вещества, находящегося в межзеренной области. Так, для аморфных материалов теплопроводность на несколько порядков ниже, чем для кристаллов такого же состава [12]. На основании изложенного, при расчетах температурных градиентов вблизи межзеренных границ использовалось значение a=1...5·10^{-9} м^2/с.

Отметим, что при импульсном ВЧ или СВЧ-облучении возникает ситуация, аналогичная действию поверхностно-рекомбинационного механизма ускорения массопереноса при электронном облучении керамики [7]. Разница заключается в причине возникновения градиентов температуры: при радиационном возбуждении это энергия, выделяемая при рекомбинации электронных возбуждений, а при ВЧ, СВЧ- воздействии – это энергия диэлектрических потерь.

Таким образом, при воздействии на керамические структуры ВЧ или СВЧ-полей, на границах раздела фаз с разным уровнем диэлектрических потерь возникают локальные градиенты температуры, которые обуславливают появление термодиффузионных потоков (J_T), стимулирующих твердофазные реакции. Для последующих выкладок воспользуемся результатами работы [13].

Гомогенизация керамических структур

Как было указано ранее, под гомогенизацией керамической структуры понимается процесс растворения примесных и поровых фаз под действием мощного радиационного воздействия, что делает структуру керамики более однородной [7]. Это явление было установлено методом рентгеноструктурного анализа в экспериментах по радиационному растворению примесных паразитных фаз в высокотемпературных сверхпроводниках типа 1-2-3 [14]. Данный эффект удовлетворительно описывается с позиций термодиффузионного механизма ускоренного массопереноса в керамике.

Межзеренные области (фазы) представляют собой наиболее дефектные части керамической структуры, в большинстве случаев имеющие аморфное строение и содержащие различные примеси. Именно эти образования резко ухудшают свойства практически всех типов керамики [13] и требуют оптимизации своего строения при внешних воздействиях. По теоретическим представлениям оптимальные МЗО должны представлять собой тонкие прослойки с химическим составом, близким к составу кристаллического зерна [10]. Покажем возможность использования ВЧ, СВЧ-облучения керамики для оптимизации структуры межзеренных областей.

Модель процесса рассматривается в следующем виде.

1. Кристаллическое зерно представляется как многогранник, окруженный межзеренной областью толщиной δ. Эффективный размер зерна определяется радиусом шара (R_3), вписанного в многогранник. Сечение отдельного зерна, окруженного межзеренной областью, приведено на рис. 1. Это сечение рассматривается как равносторонний шестиугольник, поскольку такая фигура является равновесной для керамического зерна [10].
2. Энергия диэлектрических потерь выделяется в шаровом теле радиусом ($R_3+\delta$), преимущественно в слое δ ввиду высоких значения tgδ.
3. Температурные градиенты между МЗ-областью и зерном стимулируют термодиффузионный поток атомов из более нагретой МЗ-области в зерно, как это показано на рис. 1.
4. Термодиффузионное растворение МЗ-области вызывает ее утончение, когда избыточные вакансии выносятся на внешнюю поверхность и стимулирует встречный поток атомов зерна, обеспечивая выравнивание химического состава керамики.

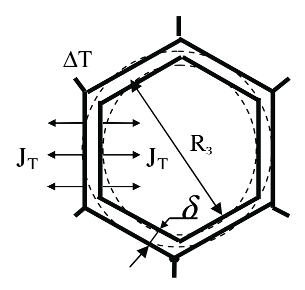


Рис. 1. *Схема ВЧ, СВЧ-растворения межзеренных границ в керамических структурах по термодиффузионному механизму*

Действительно, для рассматриваемого случая общее выражение диффузионного потока частиц складывается из концентрационного (J_n) и термического (J_T) компонентов:

$$J = J_n + J_T = -D_i(\nabla n_i + \frac{n_i Q \nabla T}{kT^2}), \qquad (10)$$

где J_T вычисляется по формуле (4), а J_n есть поток частиц, определяемый градиентом концентрации частиц (∇n_i), который возникает за счет термодиффузии во время ВЧ, СВЧ-воздействия.

Из ур. (10) следует, что при малых временах облучения $\frac{J_T}{J_n} = 10^2...10^3$. Поэтому на начальных стадиях облучения встречные концентрационные потоки межзеренного вещества, ввиду своей малости, не могут исказить результаты термодиффузии, что приводит к утончению МЗО, выводу избыточной вакансионной дефектности на поверхность образца и, как следствие – к уменьшению пористости керамики.

При больших временах электромагнитного воздействия на керамические образцы термодиффузионный и концентрационный потоки выравниваются, при этом концентрационный поток состоит, в основном, из атомов, формирующих зерно.

Следовательно, при ВЧ и СВЧ-воздействиях, наряду с утончением межзеренной области, происходит гомогенизация структуры керамики – примесная фаза межзеренной области частично заменяется веществом кристаллического зерна.

Таким образом, важным результатом ВЧ, СВЧ-воздействия на керамические структуры является растворение МЗ-области и приближение ее химического состава к составу зерна. Другими словами, происходит гомогенизация структуры керамики.

Из формул (4) и (8) следует выражение для оценки скорости растворения межзеренных образований. Для этого необходимо поделить термодиффузионный поток через межзеренную границу на исходную концентрацию атомов N, заполняющих МЗ-область. При этом считаем, что n_i~$N/3$. В итоге получаем следующее выражение для скорости гомогенизации:

$$V_{\text{г}} = \frac{2D_i Q W_{\text{МО}} R_3^{\,2} t}{9c_v a\delta kT^2}. \qquad (11)$$

Из формулы (11) следует, что облучение керамики мощным электромагнитным излучением ($W_{\text{МО}}$~40 кВт) при температуре 1000 К вызывает растворение межзеренных областей за десятки минут. Этот результат близок к экспериментальному времени радиационного растворения примесных фаз в высокотемпературных сверхпроводниках [12].

Спекание керамики в ВЧ, СВЧ-поле

Процесс спекания порошковых компактов состоит из двух стадий: образование керамического каркаса (припекание порошинок) и залечивание (растворение) пор. Рассмотрим каждую из этих стадий.

1. Припекание порошинок друг к другу.

Рассмотрим данный процесс в условиях, не усложненных облучением электромагнитным излучением. На рис. 2 приведена схема этого процесса. При высокой температуре под действием давления, обусловленного кривизной поверхности [10], в области контакта начинает образовываться перешеек, который со временем спекания вырастает до размеров, достаточных для слияния двух порошинок в одну. Термодинамическая целесообразность переноса вещества в область контактного перешейка (в направление стрелок на рисунке), обусловлена тем, что слияние двух частичек в одну сопровождается уменьшением общей поверхности системы и, следовательно, ее поверхностной энергии.

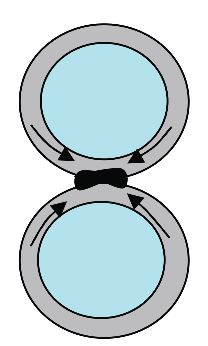


Рис. 2. *Схема припекания частиц порошка друг к другу*

Действительно, вблизи вогнутой поверхности концентрация вакансий ($\xi_{\text{ВОГ}}$) больше, чем около выпуклой ($\xi_{\text{ВЫП}}$) [10]. Это обуславливает градиент концентраций вакансий ($\nabla\xi = \frac{\xi_{\text{ВОГ}} - \xi_{\text{ВЫП}}}{R}$), под действием которого атомы вещества мигрируют в область перешейка. Здесь R – радиус порошинки.

Тогда, для потока атомов в область перешейка запишем:

$$J_1 = D_S \nabla\xi,$$

где $D_S = D_{S0} e^{\frac{U_0}{kT}}$ – коэффициент поверхностной диффузии атомов, а U_0 – энергия активации диффузии атомов.

При спекании порошка в условиях ВЧ, СВЧ-облучения, дополнительно к рассмотренным, идут следующие процессы. Область вблизи поверхности кристаллических порошинок обладает повышенным содержанием вакансий [10]. Это приводит к увеличенным значениям tgδ, что вызывает дополнительный нагрев в электромагнитных полях. Таким образом, приповерхностные затемненные области порошинок (рис. 2) будут нагреваться, а, значит, и расширяться сильнее, чем остальная часть материала.

В результате возникают термоупругие напряжения, для компенсации которых вакансии мигрируют в холодную часть образца, что эквивалентно притоку диффундирующих атомов в реакционную зону спекания (показано стрелками на рис. 1). Таким образом, происходит термодиффузионное припекание порошинок друг к другу.

2. Активация растворения пор в керамической структуре по термодиффузионному механизму при ВЧ, СВЧ-воздействии.

На второй стадии термического спекания движущей силой является уменьшение поверхностной энергии образца за счет уменьшения внутренней поверхности системы при растворении пор. В дополнении к этому механизму при ВЧ, СВЧ-спека-

нии реализуется термодиффузионный механизм, суть которого заключается в следующем.

На рис. 3 представлена схема керамического зерна в виде сферы радиусом $R_з$, в центре которой расположена сферическая пора с радиусом R_d. Как указывалось ранее, область зерна, окружающая пору (на рис. 3 затемнена), содержит более высокую концентрацию вакансий [10], что обеспечивает ее перегрев относительно объема зерна в электромагнитных полях и, как следствие, возникновение термодиффузионных потоков.

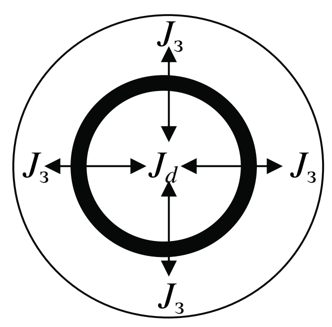


Рис. 3. *Схема растворения поры в керамическом зерне по термодиффузионному механизму*

В соответствии с термодиффузионным механизмом для плотности потоков термодиффузии в пору (J_d) и в объем зерна ($J_з$) имеем, см. формулы (4, 9):

$$J_d = \frac{2W_{ПО}R_з{}^2D_in_iQ}{9kT^2c_va_г\delta}, \qquad (12)$$

$$J_з = \frac{2W_{ПО}R_з{}^2D_in_iQ}{9kT^2c_va_з\delta}, \qquad (13)$$

где $W_{ПО}$ – мощность диэлектрических потерь в приповерхностной области вокруг поры (затемненная область на рис. 3), $a_г$ и $a_з$ – соответственно коэффициенты температуропроводности газа в поре и керамического зерна.

Перенос тепла в газе во много раз хуже, чем в любом твердом теле. Поэтому применительно к рассматриваемой модели имеем $a_г \ll a_з$. Следовательно, из формул (12, 13) следует, что поток вещества в пору (J_d) намного превосходит встречный поток ($J_з$), что будет обеспечивать интенсивное зарастание поры.

Запишем условие залечивания поры в виде:

$$J_dS_dt_{ВЧ,\,СВЧ} = V_dN, \qquad (14)$$

где S_d, V_d – площадь поверхности и объем поры, $t_{ВЧ,СВЧ}$ – время облучения.

Из соотношения (14), при условии $N \approx n_i$, следует:

$$t_{ВЧ,\,СВЧ} = \frac{6c_va\delta R_dkT^2}{D_iW_{ПО}QR_з^2t_0}.$$

На основании теории Я.Е. Гегузина [10] время термического растворения поры определяется следующим образом:

$$t_T = \frac{R_d{}^3kT}{6D_i\alpha\Omega},$$

где α – поверхностная энергия, Ω – объем атома.

Эффективность залечивания поры в ВЧ, СВЧ-поле находится из соотношения:

$$\frac{t_T}{t_{ВЧ,\,СВЧ}} = \frac{R_d{}^2R_з{}^2W_{ПО}Q}{36\alpha\Omega c_va\delta T}.$$

Оценки показывают, что для корундово-циркониевой керамики отношение $\frac{t_T}{t_{ВЧ,\,СВЧ}} \approx 100$, т.е. ВЧ, СВЧ-растворение пор представляется эффективным технологическим приемом уменьшения пористости керамики, что благотворно сказывается на ее свойствах. Предложенные формулы качественно объясняют результаты по высокочастотному и микроволновому спеканию керамики [3–6].

Заключение

Предложена физическая модель процесса спекания и модифицирования керамики под действием мощных высокочастотных и сверхвысокочастотных полей. Основу модели составляет термодиффузионный механизм ускорения массопереноса в керамике и порошковых компактах при их облучении ВЧ или СВЧ-излучением. Теоретически показано, что мощные электромагнитные поля являются эффективным средством активированного спекания керамики, обеспечивающим значительное снижение температуры спекания и улучшение свойств керамических структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кингери У.Д. Введение в керамику / Пер. с англ. – М.: Иностранная литература, 1962. – 584 с.
2. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 5. – С. 431–448.
3. Бердов Г.И., Полев С.А., Шустов З.С. Интенсификация твердофазных реакций синтеза пьезокерамики действием электрического поля высокой частоты / В кн.: IV Всес. совещ. по химии твердого тела. Тезисы докл. – Ч. 2. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. – С. 45.
4. Рогов И.И., Плетнев П.М. Высокочастотное стимулирование термических реакций в керамических материалах // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Труды III Междунар. конф. – Томск, 2002. – С. 184–187.
5. Суворов В.А., Туркин И.А., Дедовец М.А. Микроволновый синтез корундо-циркониевых материалов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 10. – С. 4–12.
6. Park S.S., Meek T.T. Characterization of ZrO_2-Al_2O_3 composites sintered in a 2,45 GHz electromagnetic field // J. of Materials Science. – 1991. – V. 26. – P. 251–256.
7. Анненков Ю.М. Физические основы высокотемпературного электронно-лучевого модифицирования керамических диэлектриков // Известия вузов. Физика. – 1996. – № 11. – С. 176–192.

8. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.
9. Буль Б.К., Буткевич Г.В. и др. Основы теории электрических аппаратов. – М.: Высшая школа, 1970. – 378 с.
10. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1967. – 360 с.
11. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. – М.: Химия, 1982. – 320 с.
12. Лыков А. В. Теория теплопроводности. – М.: Высшая школа, 1967. – 599 с.
13. Анненков Ю.М. Дефектообразование и массоперенос в ионных структурах при мощном ионизирующем облучении: Дис. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. – Томск, 2002. – 418 с.
14. Анненков Ю.М., Суржиков А.П., Притулов А.М. и др. Радиационная технология иттрий-бариевых купратов // Высокотемпературная сверхпроводимость. – Томск, 1990. – С. 73–85.

УДК 666.7:537